

16 B 68
(13 F 12)

特 許 庁

特 許 出 願 公 告

特 許 公 報

昭38-17967

公告 昭 38. 9. 12 出願 昭 36. 12. 7 特願 昭 36-44472
優先権主張 1960. 12. 7. (ドイツ国)

発 明 者	クルト ゼンネワルト	ドイツ国クナツプザツク バイ ケルン ガルテン ンストラーセ 11
同	ウィルヘルム フォー グト	ドイツ国クナツプザツク バイ ケルン ドク トル クラウス ストラーセ 11
同	ヨアヒム カンドラー	ドイツ国クナツプザツク バイ ケルン ドク トル クラウス ストラーセ 3
同	ロルフ ゾンマー フ エルト	ドイツ国シュテツテン/レムスタール ゼーダム ストラーセ 22
同	ギユンテル ゾルベ	ドイツ国ブリュール バイ ケルン レーメルス トラーセ 40
出 願 人	クナツプザツク グ リースハイム アクチ エンゲゼルンシャフト	ドイツ国クナツプザツク バイ ケルン
代 表 者	フーゴー クウエーレ ンゲツサー	
同	クラウス フーブブ フ	
代理人 弁護士	ローランド ゾンデル ホフ	

(全 6 頁)

不 飽 和 ニ ト リ ル の 製 法

図面の簡単な説明

図面は本発明の2実施例を示すもので、第1図は、第1の実施例による本方法を実施する装置の断面図、第2図は、第2の実施例による本方法を実施する装置の断面図である。

発明の詳細な説明

本発明は、オレフィンを触媒上で酸素及びアンモニアと反応させるオレフィンからの不飽和ニトリルの製法に関する。殊に本発明は、原料炭化水素としてプロピレンからのアクリル酸ニトリル及びイソブチレンからのメタアクリル酸ニトリルの製法に関する。

不飽和ニトリルへのオレフィンのこのような直接反応を実施することのできる種々の触媒は既に公知である。例えば既に酸化ビスマス・酸化モリブデン・酸化燐触媒（ベルギー特許第571200号明細書）が提案されている。併しながら公知方法は、これら触媒の容積触媒能が極めて低いという大きな欠点を有する。この場合容積触媒能は次式で表わされる：

$$\frac{\text{形成したニトリルの量 (g)}}{\text{触 媒 (l) \cdot 時間 (hr)}} = \frac{\text{g}}{\text{l} \cdot \text{hr}} \text{ニトリル}$$

ベルギー特許第571200号、例7による公知方法における触媒の容積触媒能（触媒の見掛けの密度9.5として計算）は、プロピレンをアンモニア及び空気と反応させてアクリル酸ニトリルを得る場合、常圧下での作業方法の際最高ニトリル約20g/l・hrである。

触媒の低い容積触媒能は多くの場合に高価で、一般に酸化物よりなる活性触媒成分が僅かにかつ不充分に利用されることによる。触媒の成分触媒能を次式：

$$\frac{\text{形成したニトリルの量 (kg)}}{\text{活性成分 (kg) \cdot 時間 (hr)}} = \frac{\text{kg}}{\text{kg} \cdot \text{hr}} \text{ニトリル}$$

で表わすと、この成分触媒能は、既に触媒の容積触媒能を記載しかつ酸化ビスマス・酸化モリブデン触媒に酸化燐を添加したものが有利である公知方法の前記例7の場合、アクリル酸ニトリル約0.131kg/MoO₃kg・hr及びアクリル酸ニトリル約0.108kg/Bi₂O₃kg・hrである。

しかし触媒のこの低い容積触媒能及び僅かな成分触媒能は完全に不満足なものである、その理由は一定量のニトリルを製造する方法を工業的に実施する場合、これら公知方法では極めて大量の触媒及びそれに応じる大きさの反応装置を必要とするからであり、これは極めて高い設備費及び触媒自体の高いコストをも伴う大きい欠点である。

ところで長期にわたる実験の成果として、かなり少量の触媒及びそれと共に少量の高価な活性成分を用いて同量のニトリルを製造しうる方法を発展させることができた。本発明の基礎となる方法では、触媒の容積触媒能及び成分触媒能は公知方法の場合よりも著しく高い。

本発明方法の著しく高い触媒能は、一定組成及び場合により一定粒径で反応に特に適当な高活性の新規触媒を使用することに起因する。本方法を渦動層反応器中で実施するのが特に有利であることが立証された。

意外にもガス相中でのオレフィンとアンモニア及び酸素又は空気との接触反応には鉄含有触媒が特に有利であることが判明した。鉄添加の利点は、プロピレンを処理する場合に一般に好ましくないアセトニトリルの生成が減少することである、その理由はこのものはアクリル酸ニトリルから面倒な方法で再び分離しなければならず、結局使用でき

なくなるからである。本発明方法によれば、担体物質上に酸化鉄、酸化ビスマス及び酸化モリブデン並に少量の酸化磷を担持含有する触媒を使用する。担体物質としては特に珪酸が使用されるが、粉碎した軽石、スラグ、珪藻土、酸化アルミニウム又は陶土のような他の不活性物質を使用することもできる。担体物質の含有量は比較的高く、このため殊に渦動層での使用に対して十分な強度及びそれと共に少い磨滅が得られる。活性酸化物混合物の組成は広い範囲内で変化させることができる。この組成を酸素成分を省略して一般式： $\text{Fe}_a\text{Bi}_b\text{Mo}_c\text{Pd}$ [式中a, b, c 及び d はその都度の原子の数を表わす] で表わすと、 $a = 1 \sim 10$ 、 $b = 1 \sim 10$ 、 $c = 1 \sim 10$ 及び $d = 0.03 \sim 3$ であつてもよい。

活成分は自体公知の任意方法で、例えば適当な塩、例えば硝酸塩の溶液を担体物質のコロイド溶液、懸濁液又は泥状液と一緒に蒸発させることによつて担体物質上に担持させることができる。担体物質の量は、触媒に対して30～95(重量) %、有利に50～80(重量) %である。

触媒は殊に流動層触媒又は渦動層触媒で運動状態でかつ直径0.01～1.0mm、特に0.05～0.5mmの粒径で用いられる。しかし固定層触媒を用いて操作することもできる。

従つて、本発明方法の特別な利点は、新規触媒を特に渦動層触媒で使用することによつて、高い容積触媒能及び高い成分触媒能が得られるという点である。触媒の容積触媒能は本発明方法では作業方法にもよるがアクリル酸ニトリル100～140g/l・hrである。触媒の成分触媒能はアクリル酸ニトリル1.0～1.6kg/MoOskg・hr又はアクリル酸ニトリル0.9～1.3kg/BiOskg・hrである。すべての数値は常圧下での作業方法に対するものである。加圧下で操作すると、触媒能を更に高めることができる。これから公知方法に比して反応室及び高価な塩の著しい節約が生じる。附加的に使用される廉価な鉄塩又は酸化鉄のコストはこれに比して重要ではない。

本発明による触媒の特に大きい活性は、公知方法に比して作業温度を低くすることができる点でも明かである。既に公知方法（ベルギー特許第571200号）の場合優れた作業範囲は427～510℃である。これに反して本発明方法によれば300～500℃、特に375～475℃で操作される。この作業温度の低下は重要である、その理由は方法を工業的に実施する場合渦動層反応器の冷却ジャケットに有利に送ることのできる熱伝達剤として好適の有機液体の上限作業範囲が約+400℃であるからである。例えばテルフェニルもしくはテルフェニルの混合物又はジフェニルとジフェニルオキンドとの当量混合物は約+400℃まで熱に対して安定である。

触媒の高い活性に高い選択性が附随しており、これにより従来発表されていない高い収率及び変換率が得られる。プロピレンを処理する場合、使用可能で有用な生成物、即ちアクリル酸ニトリル、アセトニトリル及び青酸（以下全ニトリルと呼称する）の収率は、使用したプロピレンに対して82～87%、使用したアンモニアに対して95～90%である。この場合、収率は次のように定義されたものとする：

プロピレンに対する収率(%) =

$$\frac{\text{形成したニトリル中の炭素モル数}}{\text{反応したプロピレンのモル数}} \cdot 100$$

アンモニアに対する収率(%) =

$$\frac{\text{形成したニトリル中の窒素のモル数}}{\text{反応したアンモニアのモル数}} \cdot 100$$

変換率は、一般に行われるように、使用したプロピレン又はアンモニアのモル数に対する反応したプロピレン又はアンモニアのモル数との比を%で表わして記載される。

変換率は本発明方法によれば良好な収率に応じて90%以上である。従つて本発明方法の特別な利点は、未反応のプロピレン及びアンモニア分の還流を省略することができることである。例えば反応器から出る排出ガスから稀硫酸で洗滌することにより常法でアクリル酸ニトリル、アセトニトリル及び青酸を分離することができ、その際アンモニアは中和される。洗滌済みの排ガスは廃棄することができる。このものはなお少量のプロピレンを含有するにすぎない。

反応を実施する圧力は特に不可欠なものではない。圧力は触媒能に若干の影響を有する。触媒能を前記の値以上に更に高める場合には、僅かな加圧下で操作することができる。併しながら本発明方法の特別な利点は、既に常圧で著しく高い触媒能が得られることである。一般に0.3～10ata、特に1～5ataで操作される。

反応器中でのガス混合物の滞留時間は一定の範囲内で変えることもできるが、これは渦動層中での作業方法では独立の変数ではない。むしろ、本発明方法の場合渦動層は特に触媒の搬出限度による。各粒直径に対する排出限度は、ガス混合物の流動速度が一定の場合に生じる。詳細に説明すれば、触媒の一方の成分の搬出限度に達しかつこれを越すが、他方の成分の搬出限度には未だ達しないようなガス速度を調節することができる。このような作業条件のもとで排出限度において既に極めて良好な収率及び触媒能を得ることができることが判明した。その理由はこの場合渦動層中では熱交換及び物質交換が既に極めて良好であるからである。他面において比較的少量の触媒物質が搬出されかつ磨滅は触媒が完全に反応器を通り空気力による搬出を受ける比較的高いガス速度の場合よりも僅かである。

従つて、方法の実施に特に有利な渦動状態を維持するためにはガスの一定の流動速度が必要であるので、滞留時間の変化は渦動層の高さを変えるか又は不活性ガスで反応混合物を適当に稀釈することによつてのみ達成することができる。このような条件を考慮すれば、滞留時間は何時でも与えることができる。0.2～50秒、特に0.5～20秒の滞留時間が調節された。

反応器に供給されるガス混合物の組成は広い範囲で変えることができる。NH₃対オレフィン系炭化水素の比は、不飽和アルデヒドの形成を抑制するためには1.0～1.5であるのが有利である。酸素対オレフィン系炭化水素の比は殊に1.5～2.5に選択され、その際酸素は空気形で使用することができる。

更に、反応混合物に、窒素、飽和炭化水素、水蒸気又は炭酸ガスのような不活性ガスを添加するのが適当であることが立証されたが、この場合には水蒸気及び（又は）二酸化炭素を用いる作業方法が特に選択された。

個々に本発明による触媒を用いて酸素及びアンモニアと反応させることによるオレフィンからの不飽和ニトリルの製法は、オレフィン系炭化水素を空気及び（又は）酸素並にアンモニアと共に高めた温度で、元素の酸化物よりなりかつ一般的組成： FeaBibMocPd [式中 $a = 1 \sim 10$, $b = 1 \sim 10$, $c = 1 \sim 10$ 及び $d = 0.03 \sim 3$] を有する触媒の存在で反応させることを要旨とする。

触媒は特に担体物質上に担持されており、担体物質としては珪酸、場合により粉碎した軽石、スラグ、珪藻土、酸化アルミニウム、陶土、炭化珪素その他のような他の不活性物質又はこのような物質の混合物を使用することができる。担体物質の量は、触媒に対して約30～95(重量)%, 特に50～80(重量)%である。

他の本発明思想によれば、触媒を製造するため鉄塩並にビスマス塩の水溶液にモリブデン酸アンモニウム及び磷酸の溶液を加え、生じる泥状液を例えば担体物質としてのコロイド状珪酸と共に蒸発乾燥させ、残渣を高めた温度で煅焼する。金属塩としては例えば適当な硝酸塩の場合により硝酸酸性溶液でもしくはアンモニウム塩が使用される。ビスマス塩としては例えば硝酸ビスマスが使用され、鉄塩としては適当な硝酸第2鉄が使用される。モリブデン酸アンモニウムの代りに、酸化モリブデン、モリブデン酸又は磷モリブデン酸を使用することもできる。珪酸はコロイド状でもしくは担体物質としてのシリカゲルは約2～4mmの直径を有するフレーク状で溶液中で加えられる。引続き触媒物質を約300～1100℃、特に約400～600℃の温度で煅焼する。こうして製造した触媒は、約0.01～1.0mm、特に約0.05～0.5mmの粒径で使用する。

本発明によれば、反応の間約300～500℃の温度及び約0.3～1.0ataの圧力を維持する。殊に常圧又は約5ataまでの僅かな加圧及び約375～475℃の温度で操作する。触媒上でのオレフィン・空気・アンモニアのガス状混合物の滞留時間は約0.2～50秒、特に約0.5～20秒である。最後にオレフィン系炭化水素1モル当たり例えば空気の形で酸素約1.5～2.5モルを反応混合物中に含有させた。空気又は酸素の一部を2次的に反応帯域中へ導入することもできる。更に、オレフィン系炭化水素1モル当たりアンモニア約1.0～1.5モルを反応混合物中に含有させた。従つてオレフィン系炭化水素対アンモニア対空気の最比は、例えば約1:1:75～1:1:12である。

本発明方法では、特に例えば水蒸気、二酸化炭素、窒素又は飽和炭化水素のような不活性ガス又は稀釈剤の存在で操作する。オレフィン系炭化水素1モル当たり、例えば水蒸気の形で水0～20モルを反応混合物に稀釈剤として加えた。

本発明によれば流動層反応器又は特に流動層反応器中で操作する。流動層で操作する場合には、触媒の搬出限度の近くにある流動速度を維持する。

アクリル酸ニトリルを製造するためにはプロピレンを、

メタアクリル酸ニトリルを製造するためにはイソブチレンを使用する。

本発明方法を実施するためには、一定の型の反応器を使用する必要はない。併しながら二つの実施形式が特に有利であることが立証されており、以下これを図面につき説明する。

第1図による実施形式の装置は、渦動層から搬出される触媒の径掃装置が内部に存在する反応器よりなる。原料混合物は導管17により底部2を通つて、触媒物質4が堆積状態ではば5の限界高さで存在する反応管3に入る。ガスは触媒を渦動上昇させてこれを反応管3に対して横断面積が約1:5の比で拡張された静止器6に達せしめるが、ここでガス速度は減少し、搬出速度は実際に粒径全部に対して不十分となるため、触媒は反応管3中へ落下する。落下しない殊に粉塵状の触媒の少量はサイクロン7中で分離され、落下管8を通つて再び反応管3中へ落下する。落下管8の下端は、17で導入されるガスが8を通つて下方から上方へ流れるのを阻止するためカップ状体9によつて遮蔽されている。ガスは排気管10を通つてサイクロン7から出る。

反応管3は所望の反応温度に保たれ、静止器6及び排気管10は約300℃に保たれる。反応管3の全長にわたつてサーモエレメント、圧力測定装置及び他のガス量の導入管用の管口11が分配されている。発熱反応の熱を導出するために熱交換器12が設けられていて、これに循環系導管13を経てポンプ16によつて熱伝達剤を送ることができる。この循環系を用いて加熱することにより反応を開始させることもできる。循環系からの熱の導出は冷却器14によつて行われ、熱の供給は選択的に使用することのできる加熱器15によつて行われる。

第2図による実施形式の装置では、触媒は外部から戻される。原料混合物は導管17を通り縮小箇所2で反応管3に入り、ここで原料混合物はほぼ限界高さ5にまで堆積せる触媒4を渦動上昇させ、部分的に分離器6中にまで搬出する。サイクロン状分離器6から触媒は落下管7を通つて落下する。触媒は落下管7中にほぼ限界高さ8にまで堆積する。触媒を落下管7から連絡U字管9によつて反応管3中へ戻す役目をするのは、2で流入しかつ触媒を通過するガス気流である。分離器6からガスはサイクロン10に入り、ここで最後の触媒分が捕捉され、最初に述べた落下管7の内部で19において触媒中へ突入している落下管11を通つて循環系に戻される。排ガスは排気管18を通つて逃れる。

反応管3には、サーモエレメント、圧力測定装置及び他のガス量導入管用の管口12が設けられている。ポンプ20で熱伝達剤循環系13を用いて熱交換器14により熱を反応管3から導出するかも知しくは加熱することによつて反応を開始させることができる。熱伝達剤の冷却は冷却器15により、加熱は加熱器16によつて行うことができる。

例 1

本発明による触媒を製造するために、硝酸第2鉄 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を水に溶かした溶液I(1cc当り $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 0.5gを含む)、硝酸ビスマス $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を6～7%

の硝酸とに溶かした溶液Ⅱ（1 cc中に $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 1.0 gを含む）及びパラモリブデン酸アンモニウム $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を水に溶かした溶液Ⅲ（1 cc中に $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.5 gを含む）を調製する。溶液Ⅰ730cc、溶液Ⅱ438cc、溶液Ⅲ416cc及び85%での磷酸10ccを一緒にし、この溶液中に14%のコロイド状珪酸4900gを攪拌混入する。混合物をペースト状になるまで蒸発濃縮する。このものを24時間+150℃で乾燥し、引続き16時間+500℃で煏焼する。煏焼した触媒を粉碎し、篩別して粒径0.1~0.2及び0.2~0.3mmのものを採取する。こうして作った触媒は次の組成を有する：

Bi_2O_3	18.3(重量)%
MoO_3	14.8(重量)%
Fe_2O_3	6.3(重量)%
P_2O_5	0.9(重量)%
SiO_2	50.7(重量)%

活性成分の割合は式： Fe:Bi:Mo:P:Si に一致する。

前記の触媒2.25lを第1図による渦動層反応器中へ充填したが、その反応管は長さ約4mであり、約15cm²の横断面積を有していた。触媒物質粒径は90%以上までが0.2~0.3mmであり、見掛けの密度は0.605g/ccであつた。反応器は+425℃に保ち、次のガス量を予備混合器を経て導入した：

空気	1000l/hr
プロピレン	140l/hr
アンモニア	140l/hr
水蒸気	500l/hr

（容積は250℃、760mmHgで測定した）

反応管中でのガス混合物の流動速度は約77cm/sec、反応器中での滞留時間は約5.3秒であつた。併しながらこれらの数値は無負荷管に対するものであり、従つて見掛けの値にすぎない。

変換率及び収率を確かめるため、排ガスを公知方法で2N-硫酸で洗滌し、溶解した生成物青酸、アセトニトリル及びアクリル酸ニトリルと一緒に硫酸溶液から溜去した。硫酸の逆滴定によつて、未反応アンモニアの含有量を測定した。硫酸洗滌の排ガスの成分を常用の分析法によつて調べた。粗溜出液191g/hrが生じたが、これは次の組成を有していた：

アクリル酸ニトリル	71.6(重量)%
アセトニトリル	6.2(重量)%
青 酸	13.0(重量)%
水	8.1(重量)%
ビロビオニトリル	<0.01(重量)%
二酸化炭素	0.1(重量)%
プロピレン	0.04(重量)%

並にアルデヒドのような他の不純物痕跡
残ガス中には CO_2 52.8g及び CO 16.8gが存在していた。使用したプロピレンに対する変換率は64.7%、使用したアンモニアに対する変換率は68.5%であつた。

反応したプロピレンに対する収率は次のとおりである。

アクリル酸ニトリル	69.6%
-----------	-------

アセトニトリル	5.2%
青 酸	8.9%

これは83.7%の合計収率に一致する。反応したアンモニアに対する収率は次のとおりである：

アクリル酸ニトリル	65.8%
アセトニトリル	7.4%
青 酸	25.1%

これは78.3%の合計収率に一致する。

触媒能は次のとおりであつた。

容積触媒能	アクリル酸ニトリル109g/l·hr
成分触媒能	アクリル酸ニトリル1.23 kg/MoO ₃ kg·hr
	アクリル酸ニトリル0.99 kg/Bi ₂ O ₃ kg·hr
	アクリル酸ニトリル0.55kg/MoO ₃ + Bi ₂ O ₃ kg·hr

例 2

例1に述べたような反応器に、例1により製造した粒径0.1~0.2mm (>90%)及び見掛けの密度0.615g/ccの触媒2.25lを充填した。

反応器を+450℃に保ちかつ例1に述べたと同じガス量を導入した。ガス混合物の見掛けの流動速度は約80cm/sec、見掛けの滞留時間は約5秒であつた。排ガスの後処理及び収率及び変換率の決定は同様に例1によつて行つた。

次の組成を有する粗溜出液228gが生じた：

アクリル酸ニトリル	74.3(重量)%
アセトニトリル	4.7(重量)%
青 酸	12.1(重量)%
水	8.7(重量)%
プロピオニトリル	0.03(重量)%
プロピレン	0.03(重量)%
炭酸ガス	0.1(重量)%

並にアルデヒドのような他の不純物痕跡残ガス中には CO_2 48.6g及び CO 16.4gが存在していた。プロピレン74.5%及びアンモニア82.0%が反応した。反応したプロピレンに対する収率は次のとおりである：

アクリル酸ニトリル	74.8%
アセトニトリル	4.1%
青 酸	8.0%

これは86.9%の合計収率に一致する。

反応したアンモニアに対する収率は次のとおりである：

アクリル酸ニトリル	68.1%
アセトニトリル	5.6%
青 酸	21.7%

これは95.4%の合計収率に一致する。

触媒能は次のとおりであつた：

容積触媒能：	アクリル酸ニトリル135.5g/l·hr
成分触媒能：	アクリル酸ニトリル1.5kg/MoO ₃ kg·hr
	アクリル酸ニトリル1.21kg/Bi ₂ O ₃ kg·hr
	アクリル酸ニトリル0.67kg/MoO ₃ + Bi ₂ O ₃ kg·hr

例 3

例1に述べた触媒2.25lを第1図による渦動層反応器に

填充したが、その反応器は長さ約7 mでありかつ15cm²の横断面積を有していた。触媒物質の粒径は90%以上が0.1~0.2cmであり、見掛けの密度は0.615g/ccであつた。

反応器を+463℃に保ち、次のガス量を予測混合器を経て反応器中へ下方から導入した：

空気	1450l/hr
プロピレン	175l/hr
アンモニア	175l/hr
水蒸気	850l/hr

更に、反応器の高さ2 m、3 m及び4 mのところにある側方の管口を経て、附加的に空気90l/hrを導入した。前記容積は25℃、760mmHgに対してである）

見掛けの流動速度は約133cm/sec、見掛けの滞留時間は約5.3秒であつた。

排ガスの後処理及び収率及び変換率の決定は例1に述べたようにして行つた。

次の組成を有する粗溜出物336g/hrが生じた：

アクリル酸ニトリル	73.4(重量)%
アセトニトリル	3.2(重量)%
青 酸	14.2(重量)%
水	9.0(重量)%

炭酸ガス・プロピオニトリル、プロピレン並に痕跡の他の不純物

残ガス中にはCO₂73.5g、CO51.3gが存在していた。使用したプロピレンに対する変換率は92.1%、使用したアンモニアに対する変換率は94.4%であつた。

収率は次のとおりであつた：

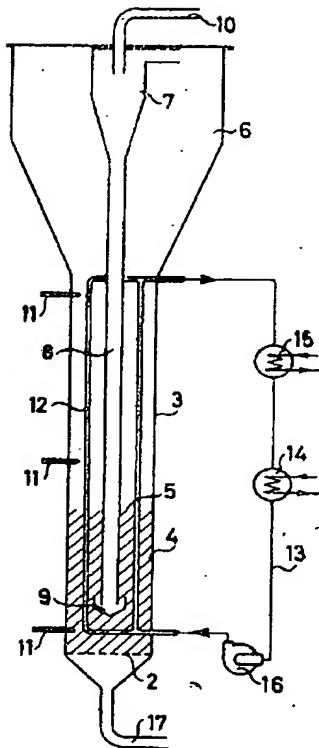
	プロピレン に対して	アンモニア に対して
アクリル酸ニトリル	70.7%	68.9%
アセトニトリル	2.6%	3.9%
青 酸	8.9%	26.2%
合計	82.2%	99.0%

容積触媒能は約109g/l・hrである。

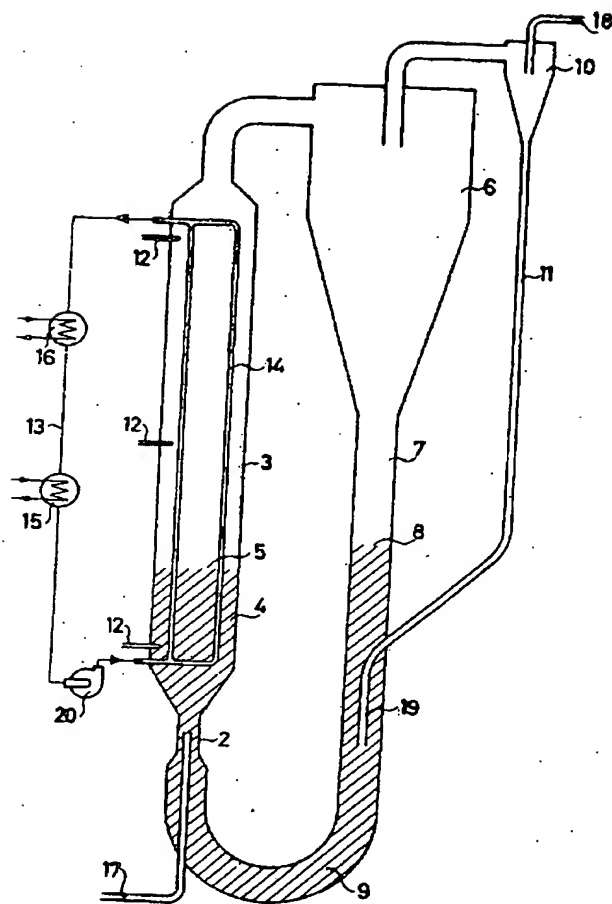
特 許 請 求 の 範 囲

1 オレフィンを触媒上で酸素及びアンモニアと反応させて不飽和ニトリルを製造する場合、オレフィン系炭化水素を空気及び（又は）酸素並にアンモニアで高めた温度で、元素の酸化物混合物よりなりかつ一般組成： $\text{Fe}_a\text{Bi}_b\text{Mo}_c\text{Pd}_d$ 〔式中a、b、c及びdはその都度の原子の数を表わし、a=1~10、b=1~10、c=1~10、d=0.03~3である〕を有する触媒の存在において処理することを特徴とする不飽和ニトリルの製法。

第 1 図



第 2 図



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.